

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CORR. US 5,439,896 and US 5,147,934

Requested document:	JP1103670 click here to view the pdf
---------------------	--

THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITION

Patent Number: JP1103670
Publication date: 1989-04-20
Inventor(s): ITO HARUKI; others: 05
Applicant(s): NIPPON OIL & FATS CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ [JP1103670](#)
Application Number: JP19880164210 19880701
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D5/03; C09D3/72
EC Classification:
Equivalents: JP1973174C, JP6104792B

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermosetting powder coating composition which is excellent in pigment dispersion and painting workability, and can give a paint film excellent in surface gloss, stain resistance, impact resistance, weathering resistance, etc., by mixing a specified fluorinated copolymer with a curing agent.

CONSTITUTION: A thermosetting powder coating composition is prepared by mixing a fluorinated copolymer (A) having crosslinkable groups, fluoroolefin units, a fluorine content $\geq 10\text{wt.}\%$, an intrinsic viscosity of $0.05\text{-}2\text{dl/g}$ as measured in tetrahydrofuran at 30 deg.C , and a glass transition temperature of $30\text{-}120\text{ deg.C}$ with a curing agent (B) which can form crosslinkages by reaction with the crosslinkable groups of copolymer A at an A to B weight ratio of $40/60\text{-}98/2$. As compared with a thermoplastic fluorocarbon resin powder coating, this composition is remarkably excellent in painting workability and pigment dispersion, and gives a cured film excellent in adhesion, surface gloss, stain resistance, impact resistance, flexibility, etc., and has remarkably excellent weathering resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平1-103670

⑬ Int.Cl.⁴ C 09 D 5/03 3/72 // C 08 G 18/62 識別記号 PNQ PHR NEN 庁内整理番号 6845-4J 7038-4J 7602-4J ⑭ 公開 平成1年(1989)4月20日 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性粉体塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-164210

⑰ 出 願 昭63(1988)7月1日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)7月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-192816

⑳ 発 明 者	伊 藤 春 揮	神奈川県茅ヶ崎市南湖5丁目17番74号
㉑ 発 明 者	前 田 健 蔵	神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473番地
㉒ 発 明 者	宮 崎 信 幸	神奈川県横浜市緑区荏田南1丁目20番5-201号
㉓ 発 明 者	鶴 木 正 夫	神奈川県横浜市神奈川区上反町2丁目17番3号
㉔ 発 明 者	佐 川 千 明	東京都世田谷区奥沢8丁目26番25号
㉕ 発 明 者	神 庭 基	神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
㉖ 出 願 人	日本油脂株式会社	東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
㉗ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉘ 代 理 人	弁理士 内 山 充	

明 細 書

1. 発明の名称 熱硬化性粉体塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1 フルオロオレフィン単位を含有し、フッ素含有量が10重量%以上であり、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.05～2dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度が30～120℃であり、かつ、架橋性反応基を有する含フッ素共重合体(A)と、該含フッ素共重合体がある架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤(B)とを、(A)/(B)が重量比で40/60～98/2になるように配合したことを特徴とする熱硬化性粉体塗料組成物。

2 含フッ素共重合体の加熱減量が5%以下であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

3 ガラス転移温度が30～120℃であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、顔料分散性、塗装作業性に優れ、かつ、表面光沢度、耐汚染性、耐衝撃性、耐候性などに優れた塗膜を形成する熱硬化性粉体塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

最近、粉体塗装は無公害、省資源、省力化といった点における長所から金属塗装全般に広く使用されており、特に、耐候性の重要な橋梁、高層、門扉、フェンス、家屋用サイディング材などの道路建築資材や自動車の車体及び部品、家電製品等にも広く使用されている。

また、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体からなる熱可塑性フッ素樹脂粉末コーティング法も知られている(特開昭61-181567号公報、特開昭61-181571号公報、特開昭61-181572号公報)。

さらに、粉体塗装に用いる熱硬化性粉体塗料としては、ブロックイソシアネート化合物、トリグ

リジリイソシアネート等を硬化剤とするポリエステル樹脂系粉体塗料及び二塩基酸を硬化剤とするグリジリ基を有するアクリル樹脂系粉体塗料が使用されている(「粉体と工業」1984年2月号、33~42ページ)。

前者の熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料は耐候性は良好であるが、顔料分散性、塗膜表面の光沢度及び素材との密着性が悪い上に、塗装作業において該フッ素樹脂の融点以上の高い温度に加熱する必要があり、多量の熱エネルギーを消費するなど塗装作業性に欠点がある。

一方、ポリエステル樹脂系粉体塗料やアクリル樹脂系粉体塗料では、前記フッ素樹脂系粉体塗料の欠点がない代わりに、耐候性が十分でないという欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、耐候性が良好な上に、顔料分散性や素材との密着性が良く、表面光沢、耐汚染性、耐衝撃性に優れた塗膜を形成する塗装作業性の改善された新規な熱硬化性フッ素樹脂系粉体塗料組成物

形成しうる硬化剤(B)とを、(A)/(B)が重量比で40/60~98/2になるように配合してなる熱硬化性粉体塗料組成物からなるものである。

特に、含フッ素共重合体の架橋反応性基1個当たりの連鎖の平均分子量が250~25000になる熱硬化性粉体塗料組成物であることが望ましい。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いる含フッ素共重合体(A)はフルオロオレフィン単位及び架橋性反応基を含有する単位を必須成分として含有する共重合体である。

かかる含フッ素共重合体(A)のフルオロオレフィン単位の原料としては、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンなどのようなものが使用でき、塗膜に要求される性状、共重合体成分又は硬化剤との組み合わせに応じ適宜選択することができる。また、これらフ

を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成するため、熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料と同等の耐候性を持ち、塗膜外観、光沢度、密着性、耐汚染性等に優れた熱硬化性樹脂系粉体塗料を開発するため、鋭意研究した。

この結果、反応性含フッ素共重合体(A)と硬化剤(B)とからなる熱硬化性粉体塗料組成物は、顔料分散性、素材との付着性、表面光沢、耐汚染性、耐衝撃性に優れ、かつ塗装作業性が向上した組成物となることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はフルオロオレフィン単位を含有し、フッ素含有量が10重量%以上であり、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.05~2dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度が30~120℃であり、かつ、架橋性反応基を有する含フッ素共重合体(A)と、該含フッ素共重合体の架橋性反応基と容易に反応し架橋を

ルオロオレフィン1種または2種以上を使用することもできる。

本発明に用いる含フッ素共重合体の架橋性反応基としては水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリジリ基、臭素、ヨウ素などの活性ハロゲン、イソシアネート基などが挙げられる。

かかる硬化反応部位の共重合体への導入方法は、架橋性反応基を有する単量体を共重合せしめる方法、共重合体の一部を分解せしめる方法及び共重合体の官能基に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法などの手段が挙げられる。

本発明に用いる好適な架橋性反応基として、水酸基を有するか又は水酸基に変換され得る基を有する単量体であって、フルオロオレフィンと共重合可能な2重結合を有するものを使用することができ、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニル

エーテル等のヒドロキシアールキルビニルエーテル類、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサノカルボン酸ビニル等のヒドロキシアールキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、ヒドロキシエチルア릴エーテル、ヒドロキシプロピルア릴エーテル、ヒドロキシブチルア릴エーテル、ヒドロキシイソブチルア릴エーテル、ヒドロキシシクロヘキシルア릴エーテル等のヒドロキシアールキルア릴エーテル類、ヒドロキシエチルア릴エステル、ヒドロキシプロピルア릴エステル、ヒドロキシブチルア릴エステル、ヒドロキシイソブチルア릴エステル、ヒドロキシシクロヘキシルア릴エステル等のヒドロキシアールキルア릴エステル類、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシア

ミドなどが挙げられる。

ニトリル基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

イソシアネート基を有する単量体としては、例えば、ビニルイソシアネート、イソシアネートエチルアクリレートなどが挙げられる。

活性ハロゲン基を有する単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。また、共重合体の一部を分解せしめる方法としては、重合後加水分解可能なエステル基を有する単量体を共重合せしめた後、共重合体を加水分解することにより、共重合体中にカルボキシル基を生成せしめる方法が例示される。

また、このようにエステルの加水分解を行わずに直接硬化反応において、エステル交換反応で架橋結合を形成させることもできる。

共重合体に架橋性反応基を与える化合物を反応せしめる方法としては、水酸基含有共重合体に無水コハク酸などの二価カルボン酸無水物を反応させることによりカルボキシル基を導入する方法な

ルキルエステル類などや、また、これらの部分的にフッ素置換された化合物などが挙げられる。

水酸基含有単位の原料としては、これらのうちの1種または2種以上を選択して使用してもよい。また、フルオロオレフィンとの共重合性から、ビニル系あるいはア릴系化合物を採用することが望ましい。

次に、本発明に用いるカルボキシル基を有する前記単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシルアールキルア릴エーテルなどが挙げられる。

また、グリシジル基を有する単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルア릴エーテルなどが挙げられる。

アミノ基を有する単量体としては、例えば、アミノアールキルビニルエーテル、アミノアールキルア릴エーテルなどが挙げられる。

アミド基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、メチロールアクリルア

ミドが好適に採用することができる。

また、上記架橋性反応部位を与える単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性から特に、ビニル系あるいはア릴系の化合物を採用することが好ましい。

また、本発明に用いる含フッ素共重合体(A)は、上記2種の単位の他に含フッ素共重合体(A)の融点またはガラス転移点を下げ、造膜作業性をさらに向上せしめる、また、造膜に適当な硬度、可とう性、光沢等の物性を付与するなどの目的に応じ、上記2種の成分と共重合可能な共単量体を共重合することができる。

かかる共単量体としては、フルオロオレフィンと共重合可能な程度に活性な不飽和基を有し、造膜の耐候性を著しく損わないものが採用され、通常エチレン性不飽和化合物、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアールキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪

酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等のアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類、エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類、アクリル酸、メタクリル酸又はエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類など、またこれらの部分的にフッ素置換された化合物などが挙げられる。かかる共

ることが塗膜の耐侯性及び塗装作業性等の総合的性能バランスから見て特に望ましい。

また、本発明に用いる含フッ素共重合体は、フッ素含有量が10重量%以上であって、その上にフルオロオレフィン単位を70～30モル%の範囲で含有するものを特に好ましく使用することができる。

すなわち、フルオロオレフィン単位が30モル%以上になると耐侯性がさらに顕著に向上し、また、フルオロオレフィン単位が70モル%以下においては、含フッ素共重合体が非結晶性になりやすく、すなわち含フッ素共重合体が結晶に成りにくいため、密着性がよく、均一で平滑な表面を有する塗膜を形成しやすくなる上、塗料の焼付時に高温が不要な点で特に好ましい。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いる含フッ素共重合体(A)は架橋性反応基を有しており、硬化剤(B)との反応により強靱で密着性の優れた塗膜が得られるが、含フッ素共重合体分子に存在する架橋反応性基1個当たりの該共重合体

単量体は、1種または2種以上を選択して使用してもよい。これら共単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性の優れたビニル系、アリル系化合物またはアルケン類が好ましく採用される。

また、ビニル系、アリル系のアルキルエステルあるいはアルキルエーテルを採用する場合、アルキル基は炭素数2～10程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を好適に使用することができる。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いられる含フッ素共重合体(A)はフッ素含有量が10重量%以上であることが必要である。通常は、このフッ素含有量は含フッ素共重合体中のフルオロオレフィン単位の組成割合に関係する。しかし、一旦、該共重合体を製造してからポリマー反応によりこの含有量を増減させることもできる。

本発明に用いる含フッ素共重合体中のフッ素含有量が10重量%未満の場合には充分な耐侯性を有する塗膜を得ることができない。そして該共重合体中のフッ素含有量は、15～72重量%であ

る。平均分子量が25000以上の場合には架橋不十分となり、耐溶剤性等の物性が低下し、250未満の場合には架橋密度が高くなりすぎて可とう性が低下する。

本発明における含フッ素共重合体の架橋反応性基1個当たりの連鎖の平均分子量とは、次式

$$\frac{\text{含フッ素共重合体分子量}}{\text{一分子中の架橋反応性基数}}$$

で表される。

具体的には、この平均分子量は含フッ素共重合体の水酸基価、酸価又はエポキシ基価などの架橋性反応基価(mgKOH/g)をIRスペクトル、NMRスペクトル、滴定などの方法により測定し、次式により算出することができる。

$$\frac{56.1}{\text{架橋性反応性基価}} \times 10^3$$

(ここに56.1はKOHの分子量である。)

また、架橋性反応性基がエポキシ基のときは、エポキシ当量がこの値に相当する。

架橋性反応基として水酸基を有する含フッ素共

重合体(A)の水酸基価は1~200mgKOH/g、特に好ましくは、20~140mgKOH/gであることが望ましい。

水酸基価が1mgKOH/g未満の場合には架橋不十分となり物性が低下し、200mgKOH/gを超える場合は架橋密度が高くなりすぎて可とう性が低下する。

また本発明に用いる含フッ素共重合体のテトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度は0.05~2dl/gであることが必要である。

固有粘度が0.05未満の場合は固体となりにくく粉体塗料組成物として使用できない。

また2を超えると軟化点が高くなりすぎて、塗膜のフロー性が悪くなる。

また本発明に用いる含フッ素共重合体のガラス転移温度は30~120℃、好ましくは、35~100℃である。該ガラス転移温度が30℃未満の場合は固体となりにくく熱硬化性粉体塗料組成物として使用できない。また、ガラス転移温度が120℃を超えると軟化点が高くなりすぎて、塗

などの粉砕機により粉砕して製造できる。また溶液重合により得た場合には、重合液の溶媒を除去するか、重合体を溶解しない溶媒中に投入して含フッ素共重合体を析出させ、溶媒を除去した後粉砕して製造できる。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いる含フッ素共重合体は、粉末化して使用されるが、かかる粉末は、溶媒(以下、分散媒を含む意味で使用する)の残存量(加熱減量)が5%以下であることが好ましい。

含フッ素共重合体粉末中に多量に溶媒が残存する場合は、粉体塗料の貯蔵安定性が悪く、また、粉体塗料の焼付け、硬化後に、塗膜に発泡、ふくれ、ピンホール等が生じやすくなるため好ましくない。特に、溶媒残存量が2%以下であることが好ましい。

一方、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に(B)成分として用いる硬化剤としては、ブロックイソシアネート化合物、例えば、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレ

ンのフロー性が悪くなる。

また、含フッ素共重合体(A)として、結晶性の重合体を用いることは、焼付時に高温を必要とするため、好ましいといえないが、結晶性重合体を採用する場合、融点が200℃以下のものが好ましい。

本発明における含フッ素重合体は従来公知の方法により合成することができる。触媒の存在下あるいは非存在下に所定割合のモノマー混合物に重合開始剤を作用せしめることにより重合することができる。また溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれの方法によっても製造することができる。

また本発明においては含フッ素共重合体は粉末化して使用する。このような粉末状含フッ素共重合体を得る方法は重合形式に応じて適切な方法で実施できる。

乳化重合や懸濁重合によって含フッ素共重合体を得た場合は、重合液から分散媒を、減圧度10mmHg以下、50~100℃で蒸発除去した後、ウイレー型、振動ミル型、衝撃式ハンマーミル型

ンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物や、これらの二量体、三量体やトリメチロールプロパンなどの多価アルコールで変性したポリイソシアネート化合物などのイソシアネート化合物のイソシアネート基をε-カプロラクタム、フェノール、ベンジルアルコール、メチルエチルケトキシムなどのブロック化剤でブロックした化合物が挙げられる。

かかるブロックイソシアネート化合物は室温で固体である化合物を好適に使用することができる。

また、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族二塩基酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、酸価10~300mgKOH/g、ガラス転移温度が30~120℃であり、数平均分子量が1000~15000のポリエステル樹脂、またはアクリル樹脂、ジシアンジアミドおよびジシアンジアミド誘導体、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体、二塩基

酸ジヒドラジド、ジアミノフェニルメタン、環状アミジン化合物などのアミン化合物、メラミン樹脂、テレフタル酸ジグリシジルエステル、パラオキシ安息香酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、スピログリコールジグリシジルーエーテル、ヒダントイン化合物、脂環式エポキシ樹脂などのグリシジル化合物、1,4-ビス2'-ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、スチレン・アリルアルコール共重合体、スピログリコール、トリス2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、水酸価10~300mgKOH/g、ガラス転移温度が30~120℃であり、数平均分子量が1000~15000のポリエステル樹脂、またはアクリル樹脂などの水酸基化合物などが挙げられる。

かかる硬化剤は室温で固体である化合物を好適に使用することができる。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物において、(A)成分である含フッ素共重合体と(B)成分であ

ボンプラックなどの無機顔料やフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン系赤色顔料、イソインドリノン系黄色顔料などの有機顔料)、タルク、シリカ、炭酸カルシウムなどの体質顔料、アルミ粉、ステンレス粉などの金属粉、マイカ粉やレベリング剤、紫外線吸収剤、熱劣化防止剤、発泡防止剤などの添加剤を所望により1種又は2種以上を配合することができる。

本発明においては、所望により配合する上記第三成分を本発明組成物の(A)又は(B)成分に前以て配合しておくこともできる。

本発明の組成物の調合は公知の熱硬化性粉体塗料製造法と同様の方法で実施することができる。

以上のようにして製造された熱硬化性粉体塗料組成物は400 μ m以下の粒径を有し、鉄、アルミ、銅、亜鉛あるいはこれらの合金類、例えば不銹鋼、真ちゅうなどの金属に、例えば、市販の静電粉体塗装機、流動授液装置等によって均一に塗装されたのち、熱風炉、赤外炉、誘電加熱炉などで焼付けして良好な塗膜を形成することができる。

る硬化剤とは重量比率で表して、(A):(B)が40:60~98:2、好ましくは、50:50~97:3の範囲で配合することができる。

また、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物のガラス転移温度は30~120℃、好ましくは、35~100℃である。該ガラス転移温度が30℃未満の場合は、固体となりにくく熱硬化性粉体塗料組成物として使用できない。

また、ガラス転移温度が120℃を超えると軟化点が高くなり過ぎて、塗膜の流れが悪くなる。

さらに、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物の加熱収量は5%以下、特に好ましくは、2%以下であることが望ましい。加熱収量が5%を超える場合は、粉体塗料の貯蔵安定性が悪く、また、粉体塗料の焼き付け硬化後に、塗膜に発泡、ふくれ、ピンホール等が生じやすくなるため好ましくない。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、通常塗料組成物に使用される添加物を第三成分として配合することができる。すなわち、着色顔料(例えば、二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カー

【実施例】

つぎに含フッ素共重合体の製造例及び熱硬化性粉体塗料組成物の実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

以下の説明において、〔部〕及び〔%〕は重量基準のものである。

製造例1

内容積300ccのステレンレス製攪拌機付耐圧反応器に、t-ブタノール157g、シクロヘキシルビニルエーテル(c-HxVE)16g、イソブチルビニルエーテル(isoBVE)9g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)25g、炭酸カリウム1g及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.07gを仕込み、液体窒素による固化脱気により溶存空気を除去する。

しかるのち、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)50gを導入し徐々に昇温する。そして、温度65℃に維持しながら攪拌下で反応を続け、10時間後に反応器を水冷して反応を停止する。室温まで冷却した後、未反応モノマーを抜

き出し、反応器を開放する。

次に60℃に加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて、分散媒を除去した後、衝撃式ハンマミルで粉砕し、含フッ素共重合体(A-1)を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-1)の水酸基価は120mgKOH/g、ガラス転移温度45℃、加熱減量2%以下、テトラヒドロフラン中で温度30℃で測定される固有粘度([η])は0.21であった。

また、分析の結果、共重合体組成は、モノマー組成にはほぼ一致していた。

製造例2～5

各製造例毎に第1表に示した組成割合のモノマー混合物を、製造例1と同様の方法で重合した。ただし、各々ヒートノール及びAIBNの量は配合条件により適宜変更することにより、第1表記載の含フッ素共重合体を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-2～5)の水酸基価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を

第1表に併記した。

製造例6

製造例1～5と同様にして第1表に示した組成割合のモノマー混合物を重合して得られた重合体100部をキシレン100部中に溶解し、無水コハク酸0.9部及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.05部を加えて、攪拌機付四ッロフラスコ中で100℃に加熱し、3時間攪拌を続けた後に冷却した。次に、温度60℃に加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて分散媒を除去した後、衝撃式ハンマミルで粉砕して、含フッ素共重合体(A-6)粉末を得た。この共重合体は、酸価を示し、カルボン酸基が共重合体に導入されていることを示した。

得られた含フッ素共重合体(A-6)の水酸基価、酸価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

製 造 例		1	2	3	4	5	6
モノマー組成 (g)	CTFE	50	51	—	48	54	53
	TFE ¹⁾	—	—	45	—	—	—
	C-HxVE	16	28	45	32	23	17
	EVE ²⁾	—	10	—	—	13	10
	isoBVE	9	—	—	—	—	9
	HBVE	25	11	10	20	5	11
	酢酸ビニル	—	—	—	—	5	—
	計	100	100	100	100	100	100
ポリマー物性	水酸基価 (mgKOH/g)	120	55	50	94	26	46
	酸 価 (mgKOH/g)	—	—	—	—	—	5
	ガラス転移温度(℃)	45	48	35	50	35	45
	加熱減量(%) ³⁾	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	[η] ⁴⁾	0.21	0.21	0.33	0.25	0.22	0.26
含フッ素共重合体(略称)		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
含フッ素共重合体の架橋 反応性基間の平均分子量		468	1020	1122	597	2158	1100

注 1) TFE: テトラフルオロエチレン

2) EVE: エチルビニルエーテル

3) JISK-5400 8.3. により測定

4) [η]: テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度

製造例7

内容積300ccのステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、t-ブタノール157g、シクロヘキシルビニルエーテル(c-HxVE)18g、イソブチルビニルエーテル(isoBVE)10g、グリシジルビニルエーテル(GVE)20g、炭酸カリウム1g及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.07gを仕込み、液体窒素による固化脱気により溶解空気を除去する。しかるのち、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)52gを導入し徐々に昇温する。そして、温度65℃に維持して、攪拌下で反応を続け、10時間後に反応器を水冷して反応を停止する。室温まで冷却した後、未反応モノマーを抜き出し、反応器を開放する。

次に60℃に加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて、分散媒を除去した後、衝撃式ハンマミルで粉碎し、含フッ素共重合体(A-7)を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-7)のエポ

キシ当量は500g/eqで、ガラス転移温度は49℃、加熱減量2%以下、テトラヒドロフラン中で温度30℃で測定される固有粘度([η])は0.19であった。

また、分析の結果、共重合体組成は、モノマー組成にほぼ一致していた。

製造例8~10

各製造例毎に第2表に示した組成割合のモノマー混合物を、製造例1と同様の方法で重合した。ただし、各々t-ブタノール及びAIBNの量は配合条件により適宜変更することにより、第2表記載の含フッ素共重合体を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-8~10)のエポキシ当量、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第2表に併記した。

(以下余白)

第 2 表

製 造 例		7	8	9	10
モノマー組成 (g)	CTFE	52	55	48	30
	TFE ¹⁾	-	-	-	21
	CHxVE	18	35	32	20
	EVE ²⁾	-	-	15	-
	isoBVE	10	-	-	14
	VA ³⁾	-	-	-	13
	GVE	20	10	-	2
	AGE ⁴⁾	-	-	5	-
	計	100	100	100	100
ポリマー物性	エポキシ当量(g/eq)	500	997	2180	10861
	ガラス転移温度(℃) ⁵⁾	49	55	51	37
	加熱減量(%) ⁵⁾	<2	<2	<2	<2
	[η] ⁶⁾	0.19	0.20	0.15	0.24
含フッ素共重合体(略称)		A-7	A-8	A-9	A-10

注 1) TFE: テトラフルオロエチレン

2) EVE: エチルビニルエーテル

3) VA: ビニルアセテート

4) AGE: アリルグリシジルエーテル

5) JIS K-5400 8.3. 加熱減量に基づく

6) [η]: テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度

製造例 11

製造例 7 と同様にして、CTFE 52g、CH₃VE 28g、ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) 20g からなる含フッ素共重合体を得た。ついで、この重合体 100 部をキシレン 100 部中に溶解し、無水コハク酸 3.6 部及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 0.05 部を加えて、攪拌機付四ッロフラスコ中で 100℃ に加熱し、3 時間攪拌を続けた後に冷却した。次に、温度 60℃ に加熱し、1mmHg の減圧下で 24 時間かけて分岐媒を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎して、含フッ素共重合体 (A-11) 粉末を得た。

得られた含フッ素共重合体 (A-11) の酸価は 19.5 mgKOH/g で、ガラス転移温度は 47℃、加熱減量 2% 以下、テトラヒドロフラン中で温度 30℃ で測定される固有粘度 ($[\eta]$) は 0.21 であった。

製造例 12 ~ 14

製造例 11 と同様にして、第 3 表に示した組成

割合のモノマー混合物を重合し、ついで、無水コハク酸の付加反応を行って、各々カルボキシル基を含有する含フッ素共重合体を得た。

ただし、それぞれの重合について t-ブタノール及び AIBN の量は配合条件により適宜変更した。得られた含フッ素共重合体 A-12 ~ 14 の酸価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第 3 表に併記した。

(以下余白)

第 3 表

製 造 例		11	12	13	14
重合時モノマー組成 (g)	CTFE	52	55	48	51
	CH ₃ VE	28	15	-	-
	EVE	-	10	-	10
	HBVE	20	-	15	25
	isoBVE	-	5	12	14
	isoPVE ¹⁾	-	10	15	-
	VA	-	5	10	-
	計	100	100	100	100
変 性 反 応 (g)	無水コハク酸	3.6	1.8	0.9	5.0
ポリマー物性	酸 価 (mgKOH/g)	19.5	10	5	26.7
	ガラス転移温度(℃)	47	42	36	37
	加 熱 減 量 (%)	<2	<2	<2	<2
	$[\eta]$	0.21	0.16	0.23	0.24
含フッ素共重合体 (略称)		A-11	A-12	A-13	A-14
含フッ素共重合体の架橋 反応性基間の平均分子量		2877	5610	11220	2101

注 1) イソプロピルビニルエーテル

実施例1～8、比較例1～4

第4表に示した実施例1～8、比較例1～4の組成物の全成分をドライブレンダー（三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー）により約1分間、均一に混合したのち、80～100℃の温度条件で押出混練機（ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46）を使用して熔融混練し、冷却後ハンマー式衝撃粉碎機で微粉砕する。次に150メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行ない第5表に示した条件で焼付けて、それぞれ第5表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第5表に示す。

(以下余白)

第4表

実施例・比較例		実 施 例								比 較 例			
組成名	原料名	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
樹脂	含フッ素共重合体	A-1	13.5										
		A-2		51.5									
		A-3			55.6								
		A-4				47.3							
		A-5					61.5						
		A-6						56.5	56.5	55.2			
	エステルレジン ER-6610 ¹⁾									60.5			
	ファインディック M-4010 ²⁾										60.5		
	ファインディック A-2135 ³⁾											53.7	
	アルマテックス PD-7210 ⁴⁾												56.6
硬化剤 (B成分)	アダクト B-1530 ⁵⁾	15.0	15.0	13.9	11.1	9.0	13.0			9.0	9.4		
	アダクト IF-1540 ⁶⁾							13.0					
	無水ピロメリット酸								4.3				
	ドデカン二酸											1.1	12.9
添加剤	モダフロー ⁷⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
B成分/A成分		37/63	32/68	30/70	32/68	32/68	35/65	39/61	6/94	13/87	13/87	14/86	19/81
加熱温度(℃)		1.8	1.9	1.7	1.3	1.2	1.1	1.0	1.2	1.3	1.9	1.6	1.1

- 注 1) 商品名、日本エステル(株)製ポリエステル樹脂、水酸基価30mgKOH/g、固形分100%
 2) 商品名、大日本インキ化学工業(株)製ポリエステル樹脂、水酸基価30mgKOH/g、固形分100%
 3) 商品名、大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂、エポキシ当量630g/eq、固形分100%
 4) 商品名、三井東圧化学(株)製アクリル樹脂、エポキシ当量455g/eq、固形分100%
 5) 商品名、Eli社製ε-カプロラクタムプロラクチンシアネート、固形分100%
 6) 商品名、Eli社製ウレトジオン化合物、固形分100%
 7) 商品名、モンサント社製レベリング剤
 8) (A)と(B)からなる組成物についてJIS K-5400 8.3.により測定

第 5 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	210	190	190	190	180	
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
塗膜外観 ¹⁾ 平滑性、鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
光沢度 ²⁾		85	84	86	85	83	84	89	87	87	88	89	90	
耐衝撃性 ³⁾ JIS K-1400 (デュボン衝撃 1/16"φ・荷重1kg・高さ10cm)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	
可とう性 ⁴⁾		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
密着性 ⁵⁾		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
耐汚染性 ⁶⁾ マジックインキ跡の残存		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	△	
耐薬性 ⁷⁾	1000時間後	光沢保持率	99	98	99	97	98	99	98	99	20	23	68	64
		色差(ΔE)	0.6	0.7	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.2	1.5	1.7	1.3	1.3
	3000時間後	光沢保持率	97	96	97	95	94	96	96	98	10	15	30	27
		色差(ΔE)	1.0	1.3	0.9	0.8	1.1	1.2	0.8	0.5	3.5	3.2	3.1	2.9

注 1) 良好: 蛍光灯を塗膜に写して見た時、蛍光灯にゆがみがない。

2) JIS K-5400 6.7. 60度観面光沢度による。

3) JIS K-5400 6.13.B. 衝撃変形試験による。良好: 塗膜のわれ、はがれを認めない。不良: 塗膜にわれ、はがれを認める。

4) JIS B-7777 エリクセン試験による。(単位mm)

5) JIS D-0202 8.12. ごばん目試験方法による。1mmのごばん目100個を作り、幅12mmのセロハン粘着テープを完全に密着させ、直ちにテープの一端を塗膜面に直角に保ち、瞬間的に引き離す。

6) 耐汚染性: 試験片にマジックインキ黒にて線を引き、20℃で24時間放置後、キシロールを浸したガーゼでふき取り、マジックインキ黒の痕跡の状態を観察する。
○: 痕跡が全く認められない状態 △: わずかに痕跡が認められる状態 ×: 痕跡が認められる状態

7) JIS D-0205 7.6. 促進耐腐蝕試験方法のサンシャインカーボンウェザメータによる

実施例 9 ~ 20、比較例 5 ~ 10

実施例 9、10、13、14、15、16 にグリシジル基を有する含フッ素共重合体 (A) とカルボキシル基を有する硬化剤 (B) からなる熱硬化性粉体塗料組成物の例を、実施例 11、12 にグリシジル基を有する含フッ素共重合体 (A) とアミン化合物である硬化剤 (B) からなる熱硬化性粉体塗料組成物の例を、実施例 17、18、19、20 にカルボキシル基を有する含フッ素共重合体 (A) とグリシジル基を有する硬化剤 (B) からなる熱硬化性粉体塗料組成物の例を挙げた。

第 6 表に示した実施例 9 ~ 20、比較例 6 ~ 10 の組成物の全成分をドライブレンドー (三井化工機株式会社製、商品ヘンシェルミキサー) により約 1 分間、均一に混合したのち、80 ~ 100℃の温度条件で押出混練機 (ブス社製、商品名ブスコニーダー PR-46) を使用して熔融混練し、冷却後ハンマー式衝撃粉碎機で微粉碎する。次に 150 メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を厚さ

0.8 mm のリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行ない第 7 表に示した条件で焼付けて、それぞれ第 7 表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第 7 表に示す。

比較例 5 は、成分を 150 メッシュの金網でろ過し、粉体塗料を得た。

得られた粉体塗料と前記と同じ方法で塗装、焼付、塗膜試験を行った。その試験方法、試験結果を第 7 表に示す。

(以下余白)

第 6 表

実施例 比較例		実 施 例										比 較 例									
組成名	原料名	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	5	6	7	8	9	10		
膜 料	二 酸 化 チ タ ン	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		30	30	30	30			
樹 脂 (A成分)	合フッ素 共重合体	A-7	88.1	56.0	66.2	61.5	45.7														
		A-8					64.8														
		A-9						61.5													
		A-10							66.9												
		A-11								66.1											
		A-12									66.5										
		A-13										66.9									
	A-14											65.1									
	ホスタフロン TF9105 ¹⁾													100							
	エステルレジン ER-6610 ²⁾														66.0						
ファインディック M-1010 ³⁾																50.0					
ウララック P-2100 ⁴⁾																	64.1				
ファインディック A-1235 ⁵⁾																		59.2			
アルマテックス PD-7110 ⁶⁾																			56.1		
硬 化 剤 (B成分)	ドデカンニ酸	16.7	13.0						2.1									9.8	12.9		
	無水トリメリット酸						4.1														
	ファインディック M-1510 ⁷⁾					23.3		7.5													
	ジシアンジアミド			1.8																	
	アジピン酸ジヒドラジド				5.5																
	ジグリシジルテレフタレート										2.5	2.1									
	トリグリシジルイソシアレート										2.9			3.9				1.1			
	アダクト B-1530 ⁸⁾														9.0	9.0					
添 加 剤	モダフロー ⁹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
B成分/A成分		19/81	19/81	4/96	5/92	34/66	6/94	11/89	6/94	4/96	4/96	3/97	5/94	0/100	13/87	13/87	7/92	14/86	19/81		
加熱減量 (%) ¹⁰⁾		1.3	1.2	1.1	1.4	1.6	1.7	1.3	1.9	1.2	1.1	1.9	1.5	1.6	1.7	1.3	1.9	1.8	1.4		

注

- 商品名 ヘキスト社製フッ素樹脂、固形分 100%
- 商品名 日本エステル(株)製ポリエステル樹脂、水酸基 30 mgKOH/g、固形分 100%
- 商品名 大日本インキ化学工業(株)製ポリエステル樹脂、水酸基 30 mgKOH/g、固形分 100%
- 商品名 DSM社製ポリエステル樹脂、酸価 30 mg/KOHg、固形分 100%
- 商品名 大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂、エポキシ当量 455 g/eq、固形分 100%
- 商品名 三井東圧化学(株)製アクリル樹脂、エポキシ当量 630 g/eq、固形分 100%
- 商品名 大日本インキ化学工業(株)製ポリエステル樹脂、酸価 220 mgKOH/g、固形分 100%
- 商品名 Huls社製ε-カプロラクタムブロックイソシアネート、固形分 100%
- 商品名 モンサント社製レベリング剤
- AとB成分からなる組成物について JIS K-5400 8.3.により測定

第 7 表

		実 施 例											
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
焼付条件	焼付温度 (°C)	160	180	180	170	200	180	200	180	180	190	190	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観 ¹⁾		平滑性、鮮映性(目視判定)											
光沢度 ²⁾		89	88	87	89	90	86	89	88	90	87	86	88
耐衝撃性 ³⁾	JIS K-5400(デュボン衝撃)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	1/1'φ・荷重1kg・高さ50cm												
可とう性 ⁴⁾		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
密着性 ⁵⁾		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐汚染性 ⁶⁾		マジックインキ跡の残存											
耐候性 ⁷⁾		1000時間後											
		3000時間後											

第 7 表 (続 き)

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
焼付条件	焼付温度 (°C)	380	190	190	190	190	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40
塗膜外観 ¹⁾		平滑性、鮮映性(目視判定)					
光沢度 ²⁾		27	87	88	90	89	87
耐衝撃性 ³⁾	JIS K-5400 (デュボン衝撃)	良好	良好	良好	不良	不良	不良
	1/2'φ・荷重1kg・高さ50cm						
可とう性 ⁴⁾		7	7	7	7	7	7
密着性 ⁵⁾		0/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐汚染性 ⁶⁾		マジックインキ跡の残存					
耐候性 ⁷⁾		1000時間後					
		3000時間後					

注 1) 良好: 蛍光灯を塗膜に当てて見た時、蛍光灯にゆがみがない。

2) JIS K-5400 6.7. 60度鏡面光沢度による。

3) JIS K-5400 6.13.B. 衝撃変形試験による。

良好: 塗膜のわれ、はがれを認めない。不良: 塗膜にわれ、はがれを認める。

4) JIS B-7777 エリクセン試験による。(単位mm)

5) JIS D-0202 8.12. ごばん目試験方法による。1mmのごばん目100個を作り、

幅12mmのセロハン粘着テープを完全に密着させ、直ちにテープの一端を塗膜面に直角に保ち、瞬間的に引き離す。

6) 耐汚染性 試験片にマジックインキ黒にて線を引き、20℃で24時間放置後、キシロールを浸したガーゼでふき取り、マジックインキ黒の痕跡の状態を観察する。

○: 痕跡が全く認められない状態 △: わずかに痕跡が認められる状態 ×: 痕跡が認められる状態

7) JIS D-0205 7.6. 促進耐候試験方法のサンシャインカーボンウェザメータによる

非常に良好: ほとんど変化が認められない。(光沢保持率が85以上でかつ色差が1.5未満)

良 好: わずかに変化が認められる。(光沢保持率が60以上85未満でかつ色差が3.0未満)

不 良: 激しい変化が認められる。(光沢保持率が60未満および/または色差が3.0以上)

実施例1～20の結果より明らかなように、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物より得られた塗膜は、塗膜外観、光沢度、耐衝撃性、可とう性、密着性、耐汚染性、耐候性に優れている。

これに対して、従来のポリエステル樹脂系粉体塗料より得られた比較例1、2の塗膜は、耐汚染性、耐候性に劣る。従来のアクリル樹脂系粉体塗料より得られた比較例3、4の塗膜は、耐衝撃性、耐汚染性、耐候性に劣っている。

熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料より得られた比較例5は、焼付温度が非常に高く、塗膜外観、光沢度、密着性、耐汚染性に劣る。従来のポリエステル樹脂系粉体塗料より得られた比較例6～8は、耐汚染性、耐候性に劣る。また従来のアクリル樹脂系粉体塗料より得られた比較例9～10の塗膜は、耐衝撃性、耐汚染性、耐候性に劣っている。

〔発明の効果〕

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料と比較して、塗装作業性、顔料分散性が非常に優れ、また、該組成物の塗装

により得られた硬化塗膜は密着性、表面光沢、耐汚染性、耐衝撃性、可とう性等に優れると共に、従来使用されている熱硬化性粉体塗料のいずれよりも非常に優れた耐候性を有しており、粉体塗装を適用する産業に広く使用することができ、有用なものである。また従来の溶剤型フッ素樹脂系塗料と比較して、省資源無公害型塗料であり、塗装時の管理が簡単で、自動化も容易であり作業の効率化に大きな役割を果たすという特長がある。

特許出願人 日本油脂株式会社

旭硝子株式会社

代理人 内山 充